

第二十三屆國際化學奧林匹亞競賽試題(續)

(解答評分標準與成績)

—1991年7月7日~15日，波蘭，羅茲—

魏明通

國立臺灣師範大學科學教育中心

方泰山

國立臺灣師範大學化學系所

試題解答及評分標準

第一部份 實驗試題

L_1 實驗問題(一) (共 15 點)

1. 寫出 $K = \frac{H^+ A^-}{HA}$ (給 1 點)

2. 酚酞。若適當的選用指示劑。 (給 1 點)

理由：因為弱酸的滴定終點在 $pH = 8 \sim 10$ 之間，酚酞的變色範圍在 $pH = 8 \sim 10$ 之間。 (給 1 點)

3. $V_{\text{平均}} = 22.05 \text{ mL}$ 奇數號滴定。

22.30 mL 偶數號滴定。

範圍落在： $\pm 0.1 \text{ mL}$ (給 4 點)

$\pm 0.2 \text{ mL}$ (給 3 點)

$\pm 0.3 \text{ mL}$ (給 2 點)

$\pm 0.4 \text{ mL}$ (給 1 點)

5. 範圍落在： ± 0.1 (給 6 點)

± 0.2 (給 5 點)

± 0.3 (給 4 點)

± 0.4 (給 3 點)

± 0.5 (給 2 點)

± 0.6 (給 1 點)

若 $V_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} V$ 平均值，而 $A^- = \text{HA}$ 及 $\text{pK} = \text{pH}$ ，解釋過程如前。

酸的名稱： $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (正丁酸) (給2點)

$$\text{pK} = 4.86$$

L₂ 實驗問題(二)解答 (共 25 點)

1. 莫耳濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) $C = d \cdot m$

$$C_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = d_{\text{CuSO}_4} \cdot m_{\text{CuSO}_4}$$

$$C_{\text{ZnSO}_4} = C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = d_{\text{ZnSO}_4} \cdot m_{\text{ZnSO}_4} \quad (3 \text{ 點})$$

$$C_{\text{NH}_3} = d_{\text{NH}_3} m_{\text{NH}_3}$$

2. $E_A = (E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{Cu}^{2+}}) - (E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}}) + E_{\text{dif}}$ 因 $E_{\text{dif}} = 0$ ，所以

$$E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{Cu}^{2+}}) / (C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ = E^\circ \quad (2 \text{ 點})$$

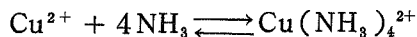
$$E^\circ = E_A - (RT/2F) \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{Cu}^{2+}}) / (C \cdot f_{\text{Zn}^{2+}})$$

3. 加入 NH_3 之後

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \simeq \frac{V \cdot V_{\text{Cu}^{2+}}}{V + V_1} \quad [\text{NH}_3]_B \simeq \frac{V_1 C_{\text{NH}_3} - 4 V_{\text{Cu}^{2+}}}{V + V_1}$$

$$E_B = (E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln [\text{Cu}^{2+}] \cdot f'_{\text{Cu}^{2+}}) - (E^\circ + RT/2F \cdot \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}})$$

反應式



平衡常數

$$K_B = \frac{a_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}$$

$$K_B = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot f'_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{NH}_3]_B^4}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \cdot f'_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_B [\text{NH}_3]_B^4}$$

$$[\text{NH}_3]_B = \frac{V_1 C_{\text{NH}_3} - 4VC_{\text{CuSO}_4}}{V + V_1}$$

$$E_B = (E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_B [\text{NH}_3]_B^4})$$

$$- (E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_B = E^\circ + (RT/2F) \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{[\text{NH}_3]_B^4 C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K_B} \quad (4 \text{ 點})$$

$$2F/RT(E_B - E^\circ) - \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{[\text{NH}_3]_B^4 C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}}} = -\ln K_B$$

$$\ln K_B = -[2F/RT(E_B - E^\circ) + \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{[\text{NH}_3]_B^4 C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}}}] \quad (2 \text{ 點})$$

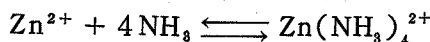
4. 加入 NH_3 溶液於 Zn/Zn^{2+} 半電池後

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \simeq \frac{VC_{\text{Zn}^{2+}}}{V + V_1} \quad [\text{NH}_3]_C \simeq \frac{V_1 C_{\text{NH}_3} - 4VC_{\text{Zn}^{2+}}}{V + V_1}$$

$$E_C = (E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT/2F \cdot \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_B [\text{NH}_3]_B^4})$$

$$- (E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT/2F \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}})$$

反應式：



平衡常數：

$$K_C = \frac{a_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}} \quad \text{則} \quad [\text{Zn}^{2+}] \cdot f'_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_C [\text{NH}_3]_C^4}$$

$$[\text{NH}_3]_c = \frac{V_1 C_{\text{NH}_3} - 4V C_{\text{ZnSO}_4}}{V + V_1}$$

$$E_c = (E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT/2F \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_B [\text{NH}_3]_B^4}) \\ - (E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT/2F \ln \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{K_B [\text{NH}_3]_C^4})$$

$$E_c = E^\circ + RT/2F \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \cdot K_C [\text{NH}_3]_C^4}{K_B [\text{NH}_3]_B^4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}$$

$$E_c - E^\circ - RT/2F \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \cdot [\text{NH}_3]_C^4}{K_B [\text{NH}_3]_B^4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}} = RT/2F \ln K_C$$

$$\ln K_C = 2F/RT (E_c - E^\circ) - \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \cdot [\text{NH}_3]_C^4}{K_B [\text{NH}_3]_B^4 \cdot [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cdot f_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}$$

(4 點)

數 據

量 度	單 位	數 值	評分點數(誤差)(給點)
T	K	303	0
d_{CuSO_4}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0105	0.5 ($> 2\%$)(0 點)
d_{ZnSO_4}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0114	0.5 ($> 2\%$)(0 點)
d_{NH_3}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.9891	0.5 ($> 2\%$)(0 點)
$f_{\text{Cu}^{2+}}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.17	_____
$f_{\text{Zn}^{2+}}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.24	_____
$C_{\text{Cu}^{2+}}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.0909	0.5 ($> 5\%$)(0 點)
$C_{\text{Zn}^{2+}}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.048	0.5 ($> 5\%$)(0 點)
C_{NH_3}	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.8023	0.5 ($> 5\%$)(0 點)

數 據

量 度	單 位	數 值	點 數 (誤 差)
T	K	303	——
E _A	V	1.109	4 點 (<0.01V) (4 點) (<0.02V) (3 點) (<0.03V) (2 點) (<0.04V) (1 點) (>0.04V) (0 點)

數 據

量 度	單 位	數 值	點 數 (誤 差)
E°	V	1.105	2 點 (<0.01V) 2 (<0.02V) 1.5 (<0.03V) 1 (<0.04V) 0.5 (>0.04V) 0
E _B	V	0.916	4 點 (<0.01V) 4 (<0.02V) 3 (<0.03V) 2 (<0.04V) 1 (>0.04V) 0

第二部份 理論試題解答

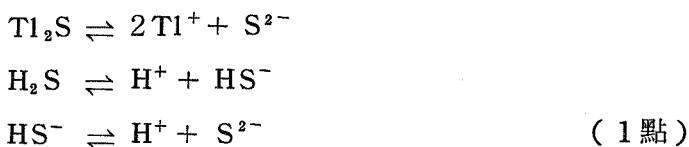
T₁ 問題 1 解答 (共 10 點)

引 言：

在金屬硫化物溶在酸中時，可能會觀察到下列過程：

- (a) S^{2-} 離子鍵結成未解離的 HS^- 及 H_2S 。
- (b) 金屬離子與酸根陰離子鍵結為錯離子。
- (c) S^{2-} 離子氧化成零價的硫。

1. Tl_2S 溶於含有非錯合性陰離子的非氧化性酸中，但 CuS 則否。



溶解度的情形： $[Tl^+]^2 [S^{2-}] \leq K_{so}$ ($K_{so} = 10^{-20}$)

總濃度： $C_{Tl^+} = 0.2 \text{ mol/dm}^3$ ， $C_{S^{2-}} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$

$[Tl^+] = C_{Tl^+} = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

S^{2-} 遭質子化，因此：

$$\begin{aligned} C_{S^{2-}} &= [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \\ &= [S^{2-}] / \{ 1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2 \} \\ &= 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned} \quad (1 \text{ 點})$$

對於 $pH < 5$ 的溶液： $1 + 10^3 [H^+] < 10^{20} [H^+]^2$

$$\text{因此 } [Tl^+]^2 [S^{2-}] = \frac{(0.2)^2 \times 1}{10^{20}} = 4 \times 10^{-22}$$

這值較 K_{so} 小，因此 Tl_2S 溶於 1 M 的酸中。 (1 點)

2. CuS 的溶解：

- (a) 在非氧化性且非錯合性酸中：

$$C_{Cu^{2+}} = C_{S^{2-}} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$$

因為穩定的氯化錯合物不會生成，所以 $[Cu^{2+}] = C_{Cu^{2+}}$

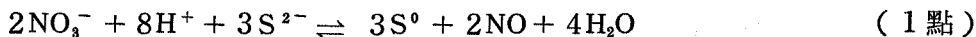
又同上， $[S^{2-}] = C_{S^{2-}} / \{ 1 + [H^+] / K_1 + [H^+]^2 / K_1 K_2 \}$ ，

且當 $10^{-22} / [H^+]^2 \leq 10^{-35}$ 時，0.1 mol 的 CuS 會溶解；然而那是

$[H^+] = 3.3 \times 10^6$ 時，是不可能的。 (1 點)

(b) 溶於 1 M HNO_3 中，

在這裡，發生了其他的氧化還原過程，即 S^{2-} 氧化成 S^0 ：



下面的方程式描述了這過程的平衡常數：

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0.591} = 144 ,$$

即 $K = 10^{144}$ (2 點)

$$C_{S^{2-}} = [S] + [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = C_{S^{2-}} / \left\{ 1 + [H^+] / K_1 + [H^+]^2 / K_1 K_2 + \left[\frac{K(NO_3^-)^2 [H^+]^8}{[NO]^2} \right]^{1/3} \right\} \quad (A)$$

過程進行的情況下， $[NO_3^-] = [H^+] = 1 \text{ mol/dm}^3$

在 298K，NO 在水中的溶解度 = $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ，於

是上面立方根的最終值為 $\left[\frac{10^{144}}{(0.0253)^2} \right]^{1/3} \cong 1.16 \times 10^{49}$ (2 點)

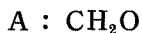
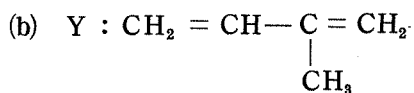
所以，方程式(A)的最後一項較其他各項大得多，因此可假設：

$$[S^{2-}] = C_{S^{2-}} / 1.16 \times 10^{49} = 8.62 \times 10^{-51}$$

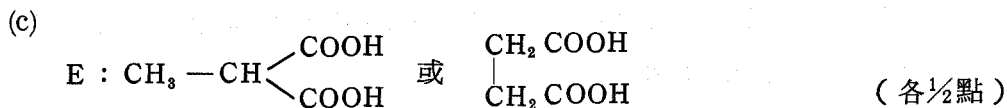
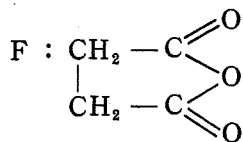
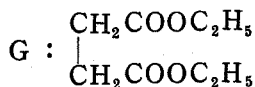
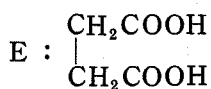
對 CuS：

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \times 8.62 \times 10^{-52} \ll K_{SO(CuS)} = 10^{-35}$$

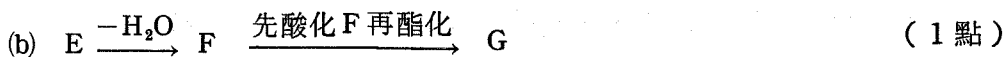
所以 CuS 溶於 1M HNO_3 (1 點)

T₂ 問題 2 解答 (共 10 點)2.1 (a) C_5H_8 $68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (各 1/2 點)2.2 Z: $C_5H_8O_2$ 每個單位中含有一個雙鍵 (各 1/2 點)2.3 (a) $118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

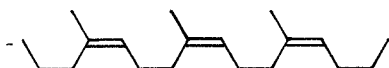
(b) 酮醛

2.4 (a) C: $CH_3COCH_2CH_2COOH$ 

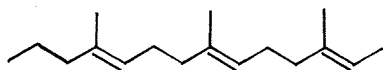
(各 1/2 點)



2.5 (a) 幾何異構:



(全順 all cis) (1 點)

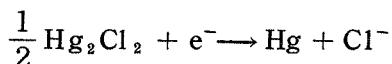


(全反 all trans) (1 點)

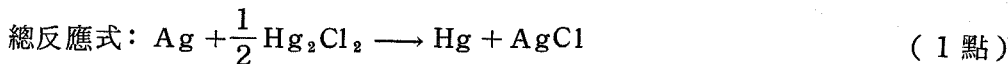
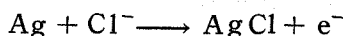
但也可以是“順/反/順/反”或任何具有規律性之排列。

T₃ 問題3解答 (共10點)

1. 甘汞電極(+)—還原過程



銀—氯化銀電極(—)—氧化過程



2. $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -96487 \text{ C mol}^{-1} \times 0.0455 \text{ V} = -4.39 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta G < 0$ 即為自發反應 (1 點)

3. 由於吉卜—漢河 方程式 (Gibbs-Helmholtz equation), 焓的改變為

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right) = -nF \left[E - T \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right) \right]$$

$$= -96487 \text{ C mol}^{-1} (0.0455 \text{ V} - 298 \times 3.38 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1})$$

$$= 5.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right) = 32.61 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2 \text{ 點})$$

4. 對 Ag/Ag^+ 電極, $E = E^\circ + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+}$

對 $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 電極, 活性 a_{Ag^+} 可由 AgCl 的溶解度積求算

$$K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}, \text{ 即 } a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{sp}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

即楞斯特方程式表為 (Nernst formula)

$$E = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0.059 \log K_{sp} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$= E^\circ_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^+} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} &= E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 0.059 \log K_{\text{sp}} \\
 &= 0.799 + 0.059 \log (1.73 \times 10^{-10}) \\
 &= 0.799 - 0.577 = 0.222 \text{ V} \quad (3 \text{ 點})
 \end{aligned}$$

$$5. \quad E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

$$\log k_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2 \frac{E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ}}{0.059}$$

$$E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = \text{emf} + E_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} = 0.0455 + 0.222 = 0.268 \text{ V}$$

$$\log k_{\text{sp}} = -17.97$$

$$k_{\text{sp}} = 1.07 \times 10^{-18} \quad (3 \text{ 點})$$

T₄ 問題 4 解答 (共 10 點)

1. 根據公式，激態的 $\Delta E_{n \rightarrow 1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} (1 - n^{-2})$ (其中 $n \geq 2$)。

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} ; \Delta E_{7 \rightarrow 1} = 2.135 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$(1.5 \text{ 點}) \quad (1.5 \text{ 點})$$

2. 來曼系在紫外光區。 (1 點)

- 3.(a) 游離至少須 $0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = \Delta E_1$ 的能量。

無論 $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ 或 $\Delta E_{7 \rightarrow 1}$ 皆小於 ΔE_1 。

因此一個單獨的光子無法游離氫原子。 (1 點)

- 3.(b) 晶體的游離乃基於光電效應： $h\nu = \Phi^{\text{Cu}} + E_{\text{kin}} = \Phi^{\text{Cu}} + \frac{m_e V^2}{2}$ (1 點)

由於 $\Delta E_{2 \rightarrow 1} > \Phi^{\text{Cu}}$ 同於 $\Delta E_{7 \rightarrow 1} > \Phi^{\text{Cu}}$ ，因此兩種光子皆可游離晶體。

放射出的電子動能：

$$\Delta E_{\text{kin}(2 \rightarrow 1)} = \Delta E_{2 \rightarrow 1} - \Phi^{\text{Cu}} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (1 \text{ 點})$$

$$\Delta E_{\text{kin}(7 \rightarrow 1)} = \Delta E_{7 \rightarrow 1} - \Phi^{\text{Cu}} = 13.91 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (1 \text{ 點})$$

4. 一個電子的德布羅依波長：

$$\lambda = h/p = h/\sqrt{2E_{\text{kin}}m_e} \quad (\text{因為 } E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e})$$

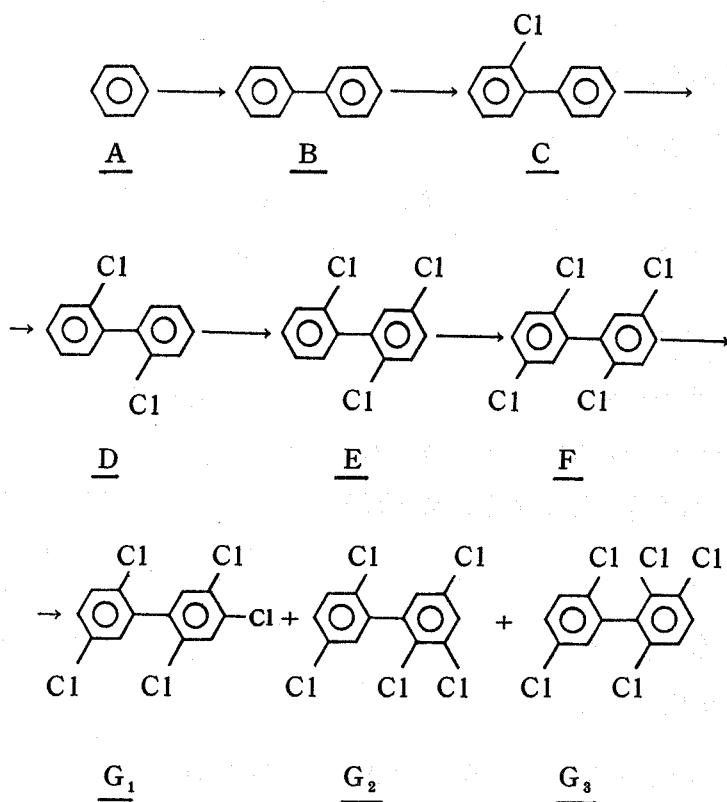
於是我們得到：

$$\lambda_1 (\text{對 } \Delta E_{2 \rightarrow 1}) = 4.16 \text{ \AA} = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1 \text{ 點})$$

$$\lambda_2 (\text{對 } \Delta E_{7 \rightarrow 1}) = 5.20 \text{ \AA} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1 \text{ 點})$$

T₅ 問題5解答(共10點)

1. 化合物A至G的結構：



(2點)

它們的命名：

A : benzene (苯)

B : biphenyl (連苯)

C : 2-chlorobiphenyl (2-氯連苯)

D : 2,2'-dichlorobiphenyl

E : 2,5,2'-trichlorobiphenyl (2,5,2'-三氯連苯) (2,2'-二氯連苯)

F : 2,5,2',5'-tetrachlorobiphenyl (2,5,2',5'-四氯連苯)

G₁ : 2,4,5,2',5'-pentachlorobiphenyl (2,4,5,2',5'-五氯連苯)

G₂ : 2,3,5,2',5'-pentachlorobiphenyl (2,3,5,2',5'-五氯連苯)

G₃ : 2,3,6,2',5'-pentachlorobiphenyl (2,3,6,2',5'-五氯連苯)

2. 出現三條同位素峰，則一定是包含了有同位素的元素，所以應是Cl或Br，而非F和I。

化合物E中有三個鹵素原子，所以 $n = 3$ ，

因此 $(x+y)^3 = x^3 + 3x^2y + 3xy^2 + y^3$

若為Br， $x : y = 50.54 (^{79}\text{Br}) : 49.46 (^{81}\text{Br}) \approx 1 : 1$

所以 $(x+y)^3 \approx 1 : 3 : 3 : 1$ 與已知不符。

若為Cl， $x : y = 75.53 (^{35}\text{Cl}) : 24.47 (^{37}\text{Cl}) \approx 3 : 1$

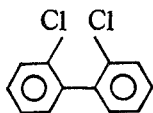
所以Cl， $(x+y)^3 \approx 3^3 : 3 \times 3^2 \times 1 : 3 \times 3 \times 1^2 : 1^3 = 27 : 27 : 9 : 1$

$= 1 : 1 : 0.33 : 0.04$

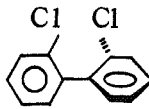
因此參與此反應的鹵素為Cl。

(2 點)

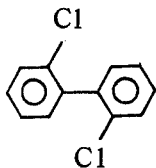
3.(a)



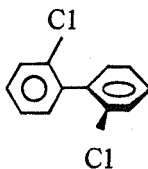
$$\varphi = 0$$



$$\varphi = \frac{\pi}{2}$$

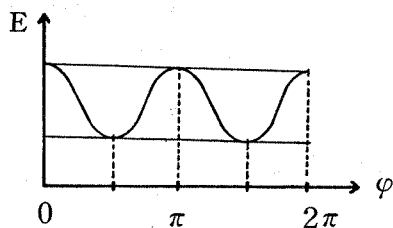


$$\varphi = \pi$$

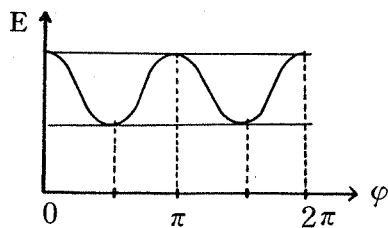


$$\varphi = \frac{3}{2}\pi$$

3.(b)



化合物 C



化合物 D

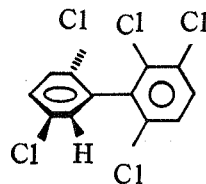
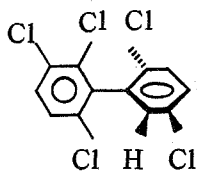
(2 點)

4. $G_1 < G_2 < G_3$

因為增加了單鍵轉動時的立體障礙，使得消旋作用較為不易。

(1 點)

5.



(1 點)

6.(a) 1° — 燃燒 (可能會浪費很大的能量)。

2° — 在水中，利用電子撞擊照射產生氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$)，將化合物 X 等轉換成 ArOH 之化合物。

(b) 在有機生物中，將其轉換成酚 (以及其他的芳香族有毒物)，並進行消去反應使成為苷類之水溶性衍生物，例如己四醇醛酸。

(2 點)

T₆ 問題 6 解答 (共 10 點)

1. 平衡每 1000 m^3 的導入氣體，表示如下：

$$(a) \quad 1000 \text{ m}^3 \text{ 包含 } \frac{1000 \text{ m}^3 \cdot 0.100}{22.41 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}} = 4.462 \text{ kmol SO}_2$$

- (b) 100.0 kg 的 20 % 發煙硫酸包含 20 kg SO_3 和 80.0 kg H_2SO_4

亦即 $\frac{20.0 \text{ kg}}{80.06 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}} = 0.2498 \text{ kmol } \text{SO}_3$ 和

$$\frac{80.0 \text{ kg}}{98.08 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}} = 0.8157 \text{ kmol } \text{H}_2\text{SO}_4$$

亦可表為 0.2498 kmol SO_3 和 0.8157 kmol H_2SO_4 (1 點)

- (c) 100.0 kg 的發煙硫酸需要被提供 $0.8157 + 0.2498 = 1.0655 \text{ kmol } \text{SO}_3$ 和 0.8157 kmol 即 14.70 kg 水。

- (d) 對於每 1000 m^3 的導入氣體，必須提供

$$\frac{4.462}{1.0655} \cdot 14.70 \text{ kg} = 61.56 \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \quad (\text{沒寫配分點數})$$

- (e) 將可獲得

$$1.0655 \text{ kmol} \cdot 80.06 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 61.56 \text{ kg} = 146.86 \text{ kg} \text{ 的 } 20 \% \text{ 發煙硫酸。} \quad (1 \text{ 點})$$

- 2.(a) 100.0 kg 的 98 % H_2SO_4 包含 98.0 kg H_2SO_4 和 2.0 kg H_2O

$$\text{亦或 } 0.9992 \text{ kmol } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 和 } 0.1110 \text{ kmol } \text{H}_2\text{O} \quad (1 \text{ 點})$$

- (b) 要獲得 100.0 kg 的 98.0 % 酸需提供 0.9992 kmol SO_3 和

$$0.9992 + 0.1110 = 1.1102 \text{ kmol } \text{H}_2\text{O} \text{ 即需要 } 20.01 \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \quad (1 \text{ 點})$$

- (c) 對於 1000 m^3 的氣體，必須提供

$$\frac{20.01 \text{ kg} \cdot 4.462 \text{ kmol}}{0.9992 \text{ kmol}} = 89.36 \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \quad (1 \text{ 點})$$

- (d) 將可獲得

$$\frac{4.462 \text{ kmol} \cdot 100 \text{ kg}}{0.9992} = 446.56 \text{ kg } 98 \% \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (1 \text{ 點})$$

3. 所提及的函數關係，將可基於由 1 和 2 部分的計算而得，由於要產生 1 kg 的 20 %

$$\text{發煙硫酸，將需要 } \frac{14.70}{100} \text{ kg 的水，且由於要產生 1 kg 的 } 98 \% \text{ 酸 } \frac{20.01}{100} \text{ kg}$$

的水，以形成 m_1 kg 的 20% 發煙硫酸和 m_2 kg 的 98 % 酸，所需的水的總質量 y ：

$$(a) \quad y = \frac{14.70 m_1}{100.0} + \frac{20.01 m_2}{100.0} \quad (1 \text{ 點})$$

(b) 對每 $1000m^3$ 的導入氣體， SO_3 的類似平衡式為

$$1.462 = \frac{1.0655 m_1}{100.0} + \frac{0.9992 m_2}{100.0} \quad (1 \text{ 點})$$

由 a 和 b 部分的導出結果可得

$$\frac{y}{4.462} = \frac{14.71 m_1 + 20.01 m_2}{1.0655 m_1 + 0.9992 m_2}$$

(c) 以 $x = \frac{m_1}{m_2}$ 代替，可得到所要的函數關係 $y = f(x)$

$$\text{即 } y = \frac{61.56 x + 83.79}{x + 0.9387} \quad (1 \text{ 點})$$

(d) 要形成發煙硫酸 ($m_2 = 0$)， $x \rightarrow \infty$ ， $y \rightarrow 61.56$

且對形成酸， $m_1 = 0$ ， $y = 89.35$

是可符合 1 和 2 部分之所求。 (1 點)

競試成果

在 30 個國家地區，118 位選手，參與二個實驗題 (L_1 佔 15%， L_2 佔 25%) 及六個理論試題 (T_1 至 T_6 ，各佔 10%) 總分為 100 分，最高的第一名成績為 94.75 分，最後一名 (118 名) 則為 29.40 分。其中總成績，獲有金牌的前九名國家地區的得到獎牌個人各項成績列如下表⁽³⁾ 做為本文之結尾。

參考資料

1. 魏明通「第 23 屆國際化學奧林匹亞觀察報告」，科學教育月刊，第 142 期，2 頁，民 80 年 9 月。
2. 方泰山「迎接第 24 屆國際化學奧林匹亞 —— 第 23 屆 ICHO 觀察報告 (II)」化學 49 卷 3 期，1991 年 9 月。
3. 第 23 屆 ICHO 國際評審團提供。

第二十三屆國際化學奧林匹亞競賽試題(續)

國 名	號 碼	姓 名	成 績 (%)									獎 牌	名 次	平 均 成 績
			L ₁	L ₂	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	Total			
中 國 大 陸	17	NI HAO	4	25	9.5	10	10	10	6.25	10	84.75	銀	16	91.69
	18	JIN NING	13	24	10	9.5	10	10	8.25	10	94.75	金	1	
	19	LIN CHENG	15	23	9	10	9	10	8.75	10	94.75	金	1	
	20	JIANG QI	13.5	25	9.5	10	10	9.5	6	9	92.50	金	5	
羅 馬 尼 亞	73	RAMNEANTU	15	24	3	10	9	9	7	5	82.00	銀	25	86.13
	74	PREDESCU	13	25	10	10	10	10	5	10	93.00	金	4	
	75	TANASESCU	4	20	10	10	9	7.5	8.5	10	79.00	銀	31	
	76	STOICA	13	25	10	9.5	9	10	8	6	90.50	金	7	
匈 牙 利	103	VIRAG	15	25	8	10	10	10	5.75	10	93.75	金	3	85.06
	104	DRAHOS	12	15	9	9	10	9	4.25	10	78.25	銀	33	
	105	NEMES	8	25	9	8	10	7.5	6.75	10	84.25	銀	18	
	106	SZIKLAI	15	23.5	6	8.5	10	8	3	10	84.00	銀	20	
波 蘭	69	AUGUSTYNIAK	13	24	10	10	10	10	0	9	86.00	銀	14	81.75
	70	KLOC	6	25	9	9.75	10	9	10	10	88.75	金	10	
	71	BABIK	15	25	7.5	10	10	8.5	7.75	5	88.75	金	11	
	72	SYKULA	9	18	2	9.5	5	9.5	5.5	5	63.50	銅	71	
荷 蘭	45	VAN VLIET	12	24	8	10	9.5	10	8.5	10	92.00	金	6	80.88
	46	WILMS	13	23	4	9	8	7.5	6.5	5	76.00	銅	42	
	47	DE VOOYS	11	19	7	9.5	3.5	8	2	10	70.00	銅	56	
	48	KOK	12	24	9	9	10	9	2.5	10	85.50	銀	15	
美 國	95	MICHAEL	15	21.5	10	9	6	10	6.5	10	88.00	金	12	80.44
	96	KUHN	13	22.5	7	8	4.5	9.5	6.5	5	76.00	銅	41	
	97	CHUNG	12	23	6	9	6	9.5	9.5	6.5	81.50	銀	26	
	98	REITER	15	17.5	8	8	6	7.25	7.5	7	76.25	銅	39	
意 大 利	111	FARINELLI	13	14	7	9.75	10	7	5	3	68.75	銅	60	77.94
	112	GIORGI	12.5	20.5	5	10	7.5	7.5	7	7	77.00	銀	35	
	113	MADER	15	25	8	9	10	7.5	7	7.5	89.00	金	9	
	114	VIANELLO	13.5	23.5	9	9	10	9	1	2	77.00	銀	36	
德 國	61	KANNT	9	17	7	6	8	6	7.5	10	70.50	銅	54	77.81
	62	MEISER	14	22.5	5.5	8	6.5	10	0	5	71.50	銅	52	
	63	NEFF	9	22	9	9	10	10	7.5	5.5	82.00	銀	24	
	64	ZIPFEL	13	23	6	10	8	10	8.25	9	87.25	金	13	
捷 克	25	STOREK	15	21	5.5	10	10	10	8.5	10	90.00	金	8	—
	28	JARACZ	13	25	5	10	2	5	6.5	1	67.50	銅	64	